

Title: Polymer electrolytic fuel battery and manufacturing method thereof

Application Number 01121009

Application Date 2001.06.12

Publication Number 1329372

Publication Date 2002.01.02

Priority Information

International

H01M8/10

Classification

Applicant(s) Name Asahi Glass Co., Ltd.

Address

Inventor(s) Name Terazono Shinji;Yanagisawa Eiji;Yoshitake Ayur

Patent Agency Code 31100

Patent Agent xu xun

Abstract:

A polymer electrolyte fuel cell comprising an ion exchange membrane, and a cathode and an anode facing each other via the ion exchange membrane, wherein the cathode comprises an ion exchange resin and an electrode catalyst having platinum or a platinum alloy deposited on a

carbon support which has an average lattice spacing of (002) d002 calculated by the X-ray diffraction data, of from 0.340 to 0.362 nm, a microcrystallite size Lc of from 0.6 to 4 nm and a specific surface area of from 260 to 800 m²/g.

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01M 8/10

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 01121009.5

[43]公开日 2002年1月2日

[11]公开号 CN 1329372A

[22]申请日 2001.6.12 [21]申请号 01121009.5

[30]优先权

[32]2000.6.12 [33]JP [31]175802/2000

[32]2000.6.28 [33]JP [31]195109/2000

[71]申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 寺园真二 柳泽荣治

吉武优 田沼敏弘

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 徐 迅

权利要求书2页 说明书15页 附图页数1页

[54]发明名称 聚合物电解质燃料电池及其制造方法

[57]摘要

一种聚合物电解质燃料电池，包括离子交换膜和隔着离子交换膜互相面对面的阳极和阴极，所述的阴极包含离子交换树脂和电极催化剂，所述的电极催化剂含有沉积在碳支撑物上的铂或铂合金，由X射线衍射数据计算得到所述的碳支撑物的平均(002)点阵间距d₀₀₂为0.340~0.362，微晶尺寸L₀为0.6~4nm，比表面积为260~800m²/g。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

01·06·15

权 利 要 求 书

1. 一种聚合物电解质燃料电池，包括离子交换膜和隔着离子交换膜相互面对的阳极和阴极，其特征在于，所述的阴极包含离子交换树脂和电极催化剂，
5 所述的电极催化剂含有沉积在碳支撑物上的铂或铂合金，由 X 射线衍射数据计算得到所述碳支撑物的平均 (002) 点阵间距 d_{002} 为 0.340—0.362，X 射线衍射数据计算得到微晶尺寸 L_c 为 0.6—4nm，比表面为 260—800m²/g。
2. 如权利要求 1 所述的聚合物电解质燃料电池，其特征在于，所述的铂或铂合金的支撑量为电极催化剂总质量的 10—65%。
- 10 3. 如权利要求 1 所述的聚合物电解质燃料电池，其特征在于，所述的离子交换树脂和离子交换膜是由带磺酸基团的全氟化碳聚合物制成的。
4. 如权利要求 1 所述的聚合物电解质燃料电池，其特征在于，所述的离子交换树脂是由带磺酸基团的全氟化碳聚合物制成的，所述的电极催化剂的含量占离子交换树脂和电极催化剂总质量的 50—80%，且电极催化剂所含铂或铂合金的
15 量占电极催化剂总质量的 52—80%。
5. 如权利要求 3 或 4 所述的聚合物电解质燃料电池，其特征在于，所述的全氟化碳聚合物的离子交换容量为 1.0—1.5meg/g 干树脂。
6. 如权利要求 4 或 5 所述的聚合物电解质燃料电池，其特征在于，在阴极距电解质膜表面沿厚度方向的 10μm 区域中，存在的电极催化剂的量占全氟化碳
20 聚合物和电极催化剂总质量的 50—80%。
7. 如权利要求 1—4 任一所述的聚合物电解质燃料电池，其特征在于，所述的铂合金是铂与选自以下至少一种金属制成的合金：钌、铑、钯、锇、铱、黄金、
银、铬、铁、钛、锰、钴、镍、钼、钨、铝、硅、锌和锡。
8. 一种制造聚合物电解质燃料电池的方法，所述的电池包括离子交换膜和
25 隔着离子交换膜相互面对面的阴极和阳极，其特征在于，所述的阴极包括离子交换膜和电极催化剂，所述的电极催化剂是将比表面至少为 300m²/g 的碳黑或活性碳在 1, 000—2, 200℃温度进行热处理，然后以如此得到的碳材料为支撑物支撑铂或铂合金而得到的。
9. 如权利要求 8 所述的制造聚合物电解质燃料电池的方法，其特征在于，
30 由 X 射线衍射数据计算，所述的碳材料的平均 (002) 点阵间距 d_{002} 为 0.340—0.362nm。
10. 如权利要求 8 或 9 所述的制造聚合物电解质燃料电池的方法，其特征在

01·06·15

于，由 X 射线衍射数据计算，所述的碳材料的微晶尺寸 L_c 为 0.6—4nm，比表面为 $260—800\text{m}^2/\text{g}$ 。

11. 如权利要求 8—10 任一所述的制造聚合物电解质燃料电池的方法，其特征在于，所述的离子交换树脂是由带磺酸基团的全氟化碳聚合物制成的，电极催化剂所含铂或铂合金的量占电极催化剂总质量的 52—80%，且制备的阴极中电极催化剂的含量占离子交换树脂和电极催化剂总质量的 50—80%。
5

01·06·15

说 明 书

聚合物电解质燃料电池及其制造方法

5 本发明涉及聚合物电解质燃料电池，具体说，涉及一种聚合物电解质燃料电池，可长期稳定地输出高电压。

燃料电池是一种将作为燃料的气体的反应能直接转化成电能的电池，氢/氧燃料电池对地球环境基本无影响，因为原则上其反应产物仅是水。具体说，聚合物电解质燃料电池将聚合物用作电解质，可在室温操作，提供高的功率密度，从而
10 可预计用作电车的能源或固定式能源，从而满足近年日益增加的能量社会需求或地球环境保护问题。

在聚合物电解质燃料电池中，通常将质子导电离子交换膜用作聚合物电解质，由带有磺酸基团的全氟化碳聚合物（本文也称为磺酸类型的全氟化碳聚合物）制成的离子交换膜尤其具有极佳的基本特性。在聚合物电解质燃料电池中，气体
15 扩散类型电极层与离子交换膜的两面接触，通过分别向阳极提供氢作为燃料和向阴极提供氧气或空气作为氧化剂，产生能量。

对于聚合物电解质燃料电池的电极层而言，通常使用一种电极催化剂，它是铂或铂合金催化剂支撑在大比表面积的导电碳黑上。另外，气体扩散类型电极层上的反应仅在电解质、催化剂和气体（氢或氧气）同时存在的三相界面上发生。
20 具体说，用离子交换树脂覆盖催化剂来扩大三相界面的方法，可以改善聚合物电解质燃料电池的性能。

在聚合物电解质燃料电池的阴极，发生着以式 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ 表示的反应，由氧气作为氧化剂的反应形成水，质子穿过离子交换膜，电子由外电路流进。在这个氧的还原反应中，用铂作为催化剂，因为它稳定且对含有磺酸基团的
25 全氟化碳聚合物有高度活性。但难以获得极佳的输出特性，因为与在阳极氢的氧化反应相比，阴极的氧气还原反应的超电压太大。为了改善磷酸类型燃料电池（PAFC）的输出性能，曾经设法将铂颗粒的尺寸微小化以改善铂颗粒的分散程度或使用铂合金来增加金属面积。

对使用聚合物电解质膜作为电解质的聚合物电解质燃料电池而言，操作温度
30 通常至多为 100°C，且阴极氧气还原反应的速度低于磷酸类型的燃料电池。因此，在需要高输出特性的用途中，如固定使用的用途或装于交通工具上的用途等，需
要开发一种对阴极反应高度活性的电极催化剂。

01-06-15

因此，本发明的目的是提供一种可长期稳定地输出高能量的聚合物电解质燃料电池，其办法是特别注意阴极的电极催化剂，以便降低阴极氧气还原反应的超电压。

本发明提供一种聚合物电解质燃料电池，它包括离子交换膜、和隔着离子交换膜互相面对面的阴极和阳极，其中阴极包括离子交换树脂和含铂或铂合金的电极催化剂，所述的催化剂沉积在碳支撑物上，其由 X 射线衍射数据计算的平均 (002) 点阵间距 d_{002} 为 0.340—0.362nm，其由 X 射线衍射计算的微晶尺寸 L_c 为 0.6—4，其比面积为 260—800m²/g。

另外，本发明还提供制造聚合物电解质燃料电池的方法，这种聚合物电解质燃料电池包括离子交换膜和隔着离子交换膜互相面对面的阴极和阳极，其中阴极包括离子交换树脂和电极催化剂，在所述的方法中，在 1,000 到 2,000℃ 将比表面积至少为 300 m²/g 的碳黑或活性碳进行热处理，然后将铂或铂合金沉积到如此得到的碳材料（作为支撑物）上，得到电极催化剂。

在附图中，图 1 是显示实施例 2 和实施例 6 聚合物电解质燃料电池的电流密度/电池电压特性的曲线图。

现参考一些优选实施方案详细描述本发明。

本发明的聚合物电解质燃料电池使用一种对阴极的氧气还原反应具有高度活性的电极催化剂，因此这种电池具有高的输出特性，且能长期维持稳定的电能输出。上述电极催化剂高度活性的原因尚不十分清楚，但可认为使用了碳支撑物，20 它是一种含有电子密度特性高的高度石墨化碳的碳材料，结果沉积在该支撑物上的铂或铂合金的电子状态发生改变，从而加速氧的还原反应。

另外，随着碳支撑物石墨化的加强，其斥水性变高，从而阴极形成的反应产物水等容易排出。因此形成的凝结水填满阴极孔隙的现象几乎不发生，据信这就使得能够长期维持稳定的电能输出。

25 在本发明中，碳支撑物的平均 (002) 点阵间距 d_{002} 是指碳支撑物石墨结构上六角形网络面间的间距，表示 C 轴方向点阵常数 C 的 1/2 层间距离的平均值，该 C 轴方向是与六角形网络面垂直的方向。另外，微晶尺寸 L_c 是 C 轴方向六角形网络面薄层的厚度。它们都是由 X 射线衍射图计算出的值。

平均点阵间距 d_{002} 和微晶尺寸 L_c 是碳材料石墨化程度的指数。对于完全石墨化的晶体而言， d_{002} 为 0.3345nm，碳材料的 d_{002} 越接近此值，其石墨化程度越高。30 在本发明中，碳支撑物的 d_{002} 从 0.340 到 0.362nm。如果 d_{002} 小于 0.340nm，则碳支撑物的石墨化程度过高，比表面减少，从而在其上面支撑的金属催化剂的分散

01·06·15

程度减低，或金属催化剂的表面积减少，并因此电极活性趋于减低。这里，作为金属催化剂的铂或铂合金的表面积是用 CO 吸附法测得的 CO-MSA(金属表面积)，它是由金属表明上 CO 气体吸附的量计算的，或是用电化学方法测得的 EC (电化学) - MSA。

5 但如果碳支撑物的 d_{002} 超过 0.362nm，则其石墨化程度太低，从而电极活性没有改善或者得不到足够的斥水性或足够的抗离子交换树脂（作为强酸）的腐蚀性。结果，如果将燃料电池长期使用的话，其电能输出将减低。所以特别优选的是 d_{002} 为 0.345 到 0.353nm。

另外，在本发明中碳支撑物的 L_c 为 0.6 到 4nm。如果小于 0.6nm，则石墨化 10 程度太低，不能得到足够的催化剂活性，如果超过 4nm，则石墨化程度过高，比表面减少，则所支撑的金属催化剂的分散程度减低。特别优选的 L_c 为 1—2nm。

另外，在本发明中碳支撑物的比表面为 260—800m²/g，较佳地为 300—500 m²/g。在此范围中，金属催化剂能以很好的分散程度沉积在碳支撑物上，且即使在被强酸性聚合物（如磺酸类型的全氟化碳聚合物）覆盖的情况下，会抑制金属 15 催化剂组分的晶粒生长，从而可以获得在电极反应中具有极佳活性的电极催化剂，在一段长时间能维持稳定。

在本发明的方法中，将比表面至少为 300 m²/g 的碳黑或比表面至少为 300 m²/g 的活性碳在 1, 000 到 2, 000°C 进行热处理，特别优选的是在 1, 200 到 1, 800°C 进行热处理，得到碳支撑物。通常，活性碳或碳黑如炉黑的 d_{002} 为 0.355 到 0.385, 20 L_c 为 0.1 到 0.3nm，比表面为 100—2, 500 m²/g，但经过热处理后，活性碳或碳黑的石墨化程度会增加。

在碳黑中，有一种碳材料具有很高的石墨化程度，称为乙炔黑，是以乙炔为起始物生成的，但乙炔黑的比表面较小，为 30—200 m²/g。在本发明中，为了燃料电池具有长期稳定高输出的性能，需要碳支撑物不仅具有高程度的石墨化还要 25 具有大比表面以便维持金属催化剂的良好分散程度。用乙炔黑，比表面太小，金属催化剂不能在支撑时有良好的分散程度。

当经过热处理石墨化程度增加的活性碳或碳黑，被用作金属催化剂成分（以铂作为主要元素）的支撑物时，金属催化剂能表现出很高的氧化还原活性。另外，随着碳石墨化程度的增加，六角形网络面边缘存在的表面官能团相对减少，从而 30 碳支撑物保证了斥水性。

可能存在的表面官能团是酸性官能团如羧基或酚式羟基，或者中性官能团如羰基。对于聚合物电解质燃料电池而言，希望使用时是大电流从而保证输出电能，

01·08·15

在这种情况下，阴极的氧气还原反应会形成大量水。因此电极的斥水性尤其重要。出于这个原因，较佳地是要增加所用碳支撑物的石墨化程度以保持斥水性，可以让形成的水高效地排出，能获得长期稳定的电能输出性能。

在本发明的方法中，如果用作碳支撑物碳材料的处理温度低于 1, 000°C，则 5 不能进行石墨化，就得不到高的氧化还原活性。另外若温度超过 2, 000°C，碳支撑物的石墨化程度过高或比表面的减低太多，则金属催化剂组分的分散程度有时会趋于太低。

在本发明方法中将碳黑或活性碳用作起始物时，可使用碳黑如槽法碳黑、炉黑或热碳黑，或者将各种含碳原子的材料碳化并经活化处理得到的活性碳。碳黑 10 是一种液态或气态碳氢化合物经热解得到的。而活性碳是用粉末状的木材料、椰子壳或植物类型的木浆废液和煤、石油焦炭或矿物类型的石油沥青作为起始物，将它们碳化再进行蒸汽活化或化学活化后得到的。

当将碳黑或活性碳用作起始物时，所使用的比表面至少应为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 。如果比表面小于 $100\text{ m}^2/\text{g}$ ，因为热处理后得到的碳支撑物的比表面将进一步减小，所以 15 金属催化剂在其上面支撑的分散程度就差。较佳的比表面至少为 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 。另外，如果碳黑或活性碳比表面过大，即使将其进行热处理，也不能充分地石墨化，因此电极催化剂的活性的增加不够充分，或斥水性的增加不充分。因此，用作起始物的碳黑或活性碳的比表面较佳地为至多 $2, 500\text{ m}^2/\text{g}$ 。

在本发明中，铂或铂合金作为金属催化剂支撑在碳支撑物上。铂对聚合物电 20 解质燃料电池阳极的氢气氧化反应和阴极的氧气还原反应活性都很高。当使用铂合金时，可进一步改进其作为电极催化剂的稳定性和活性。较佳地铂合金是铂与至少一种选自以下的金属合成的：除铂以外铂族金属（如钌、铑、钯、锇和铱）、金、银、铬、铁、钛、锰、钴、镍、钼、钨、铝、硅、锌和锡，这种合金可能含有铂和该种与铂制成合金的金属的金属间化合物。

25 在本发明中，制造电极催化剂的方法可以是例如以下的方法。将碳支撑物分散在溶解在水或水/醇混合溶剂的铂盐（如氯铂酸）溶液中。当将铂合金用作电极催化剂时，还要将待与铂制成合金的金属化合物溶解或分散在这种溶液中。所用的与铂合金化的金属的化合物较佳的是，如卤（如氯或溴）化物、醇盐（如甲醇盐或乙醇盐）、氧化物、硝酸盐或硫化物。

30 然后，加热和搅拌此液体，让上述铂盐或其反应产物（铂合金、铂盐或其反应产物加上待与铂或其反应产物合金化的金属的化合物）沉淀在碳支撑物上。如果需要将溶液的 pH 调节到强碱性，使铂和可能加入的别的金属能以氢氧化物的

01·06·15

形式沉淀在碳支撑物上。另外，进行适合的过滤、清洗和干燥。然后用例如氢气进行还原处理，然后在惰性气体（如氦气、氩气或氮气）气氛中进行热处理得到电极催化剂。

当将铂合金用作电极催化剂时，较佳地该组合物中共 30—90 原子% 为铂，10 5 —70 原子% 为与其合金化的金属，但其组成取决于合金化金属的类型。另外，就上述用于合金化的热处理条件而言，较佳地在 200—900℃ 惰性气体气氛（如氩气或氮气）或在含氢气的减压气氛中进行，但这还取决于沉积在碳支撑物上金属化合物的分散状态和颗粒尺寸。

在本发明中，构成电极催化剂的金属催化剂的颗粒尺寸较佳地为 1—20nm，10 以便获得高活性的电极，更佳的是 2—5nm，目的是在活性位点能得到足够的金属催化剂表面积。

另外对聚合物电解质燃料电池而言，即使当其在高电流密度操作时，电极需要具有极佳的扩散特性，且阴极的厚度应薄。同时，要求阴极含有足够量的金属催化剂。通常较佳地电极催化剂总质量中金属催化剂应维持在 10—65 质量%，优 15 选的是 30—60 质量%。

但当希望在至少 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 的高电流密度使用电池以获得高电能输出时，较佳地，电极催化剂总质量中金属催化剂的量应在 52—80 质量%，更佳的是 55—75 质量%，更优选的是 58—70 质量%，而且电极中催化剂连同电极中所含的离子交 20 换树脂（下文则称为电极树脂）的总质量中，电极催化剂的量为 55—75 质量%，更佳的是 60—70 质量%。如果电极催化剂中金属催化剂的量的比例高达 52—80 质量%，则在反应位点（催化剂、离子交换树脂和燃料气体的三相界面上）能存在较高浓度的金属催化剂颗粒，从而获得高的电能输出。

作为催化剂而言，可以使用不沉积在支撑物上的金属催化剂（如铂）颗粒，即单其自身作为催化剂。但当将强酸性离子交换树脂（如磺酸类型全氟化碳聚合 25 物）用作电极树脂时，催化剂被电极树脂覆盖，在这种金属催化剂未沉积于支撑物上的情况下，电流的流动将受到影响，电极的电阻将增加，则不易获得高的电能输出。而如果金属催化剂沉积在碳上，碳与碳的接触会产生电子导电性。另外，当金属催化剂颗粒不沉积在碳支撑物上时，不能得到足够体积的孔径至少为 $0.1\mu\text{m}$ 的孔隙（这些孔隙适合阴极形成的水的排出），所以难以排出水。

30 由于这些原因，在本发明中使用支撑在碳材料上的催化剂，且为了获得高的电能输出，支撑率越高越好。但如果太高，则难以以良好的分散程度将金属催化剂颗粒沉积在碳支撑物上，且当使用强酸性电极树脂时，也可能引起金属催化剂

01-06-15

颗粒的生长。

另外，如果在阴极上支撑的催化剂少于电极树脂和被支撑的催化剂总量的 50 质量%，则在聚合物电解质膜附近阴极的反应位点就不充足。因此，特别当需要很高的电能输出时，较佳地至少为 50 质量%。自阳极穿过电解质膜到达阴极的质子，在临近电解质膜区域的阴极反应中作用显著，因为在这种区域转移电阻小。所以，重要的是在电解质膜附近确保有足够的阴极反应位点。

具体的说，较佳地是在阴极距电解质膜表面沿厚度方向的 10 μm 区域中保证充足的反应位点。即较佳地阴极应与电解质膜彼此接触，且适当调节使在阴极距电解质膜表面沿厚度方向的 10 μm 区域中，上述被支撑的催化剂所含的量占电极树脂和被支撑的催化剂总量的 50—80 质量%。这种调节对质子穿透电解质膜特别重要，使得质子能与阴极提供的氧气和来自集电器的电子充分反应，获得高的输出性能。

用于本发明的碳支撑物应有足够高石墨化程度，但要调节到其比表面不能太小，从而可以以高支撑率和良好的分散程度支撑金属催化剂颗粒。

在本发明的阴极中，如上含有电极催化剂和电极树脂，而且由于含有电极树脂，阴极被进一步活化。电极催化剂较佳被电极树脂覆盖，因为通过覆盖而扩大了三相的界面。

在上述阴极中的交换树脂和构成作为电解质的离子交换膜的离子交换树脂，可以相同或者不同，但较佳地它们都是由带磺酸基团的全氟化碳聚合物制成的。

特别优选的是由含以 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 为基础的聚合单元和以 $\text{CF}_2=\text{CF}_2-\text{(OCF}_2\text{CFX})_m-\text{O}_p-\text{(CF}_2)_n-\text{SO}_3\text{H}$ (其中 X 表示氟原子或三氟甲基基团，m 是 0—3 的整数，n 是 1—12 的整数，p 是 0 或 1) 为基础的聚合单元形成的共聚物制成的离子交换树脂。在本说明书中，全氟化碳不仅包括单由碳原子和氟原子形成的聚合物，也包括含有氧原子等的聚合物，只要氢原子全部被氟原子取代。

另外，当燃料电池要以特别高的电流密度使用时，电极树脂的离子交换容量较佳为 1.0—1.5meg/g 干树脂，优选的是 1.1—1.4meg/g 干树脂。如果低于 1.0meg/g 干树脂，电极的电阻会太高，因为电极树脂的水含量太低，从而难以增加电池的电能输出。另一方面，如果超过 1.5meg/g 干树脂，电极树脂则太易溶解于水，在燃料电池使用的过程中容易流出，则电池的电压可能低。

本发明的阳极较佳地含有电极催化剂和离子交换树脂。电极催化剂和离子交换树脂可以与构成阴极的电极催化剂和离子交换树脂相同或不同。较佳地，其离子交换树脂象阴极的一样是带磺酸基团的全氟化碳聚合物。另外，通常供给阳极

的燃料气体是例如甲烷改性的、甲醇改性的或汽油改性的燃料气体，而这种改性的燃料气体含有几十个 ppm 到几百个 ppm CO。当用铂作为金属催化剂的电极催化剂时，其对 CO 中毒的抗性很弱，难以维持稳定的电能输出。因此当使用含有例如 CO 的燃料气体时，较佳地用对 CO 中毒抗性很好的阳极铂/钌催化剂。

5 在本发明的聚合物电解质燃料电池中，阴极和阳极（下文阴极和阳极通常称为气体扩散电极）分别置于离子交换膜的两面，且较佳地是离子交换膜和气体扩散电极彼此结合在一起。气体扩散电极和离子交换膜的结合件（下文称为电极/膜结合件）可用各种方法制造，如直接在离子交换膜上形成气体扩散电极的方法；
10 在底材（如碳素纸或碳布）上形成气体扩散电极，然后将其与离子交换膜结合的方法；或在平板上形成气体扩散电极，然后将它们转移到离子交换膜上的方法。

形成气体扩散电极的较佳方法是一种已知的方法，在该方法中将含有电极催化剂、离子交换树脂、并视需要还含有憎水剂、造孔剂、增稠剂、稀释剂等的涂覆液，通过喷洒、涂覆、过滤等方法施加到离子交换膜或导电性多孔底材（如碳素纸）上。这里通常将导电性多孔底材如碳素纸置于含电极催化剂和离子交换树
15 脂的层（下文称为催化剂层）和隔板（带有形成的气流通道以提供气体）之间，且导电性多孔底材具有集电器功能和气体扩散层功能（向催化剂层均匀提供气体）。当催化剂层是在与离子交换膜分开的导电性多孔底材（如碳素纸）上形成，构成气体扩散电极时，较佳地是用如热压方法或某种结合方法将此气体扩散电极和离子交换膜结合在一起（见 JP-A-7-220741）。

20 现结合一些实施例和比较实施例描述本发明的优选实施方案。但应理解，本发明决不受这些具体实施例的限制。

实施例 1（本发明）

在 1200°C 氩气气氛的高频感应炉制中热处理碳黑（比表面： $750\text{m}^2/\text{g}$ ， d_{002} ：
25 0.371nm ， L_c ： 0.5nm ）5 小时。用粉末 X 射线衍射方法分析得到的碳材料，平均（002）点阵间距 d_{002} 为 0.356nm ，微晶尺寸 L_c 为 1.0nm 。另外，用氮气吸收法（BET 法）测定比表面，为 $700\text{ m}^2/\text{g}$ 。

然后将上述碳材料分散在去离子水中，加入含有 5 质量% 二氢六氯铂和 35% 甲醛水溶液的水溶液，将混合物冷却至 -10°C ，并搅拌。在该溶液中逐滴加入 40 质量% 氢氧化钠水溶液，回流此混合物 1 小时，然后过滤、清洗，制得沉积在上述碳材料（碳支撑物）上的含铂电极催化剂（铂：碳支撑物 = 53：47（质量比例））。
30 用粉末 X 射线衍射法测出此电极催化剂的铂的颗粒尺寸约为 2.0nm 。

01-00-15

实施例 2（本发明）

用与实施例 1 相同的方法进行热处理，但碳黑热处理的条件变为 1, 400°C 3 小时。用实施例 1 相同的方法测试得到的碳材料，得到平均 (002) 点阵间距的 d_{002} 5 为 0.351nm，微晶尺寸 L_c 为 1.3nm，比表面为 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 。以与实施例 1 相同的方法制备电极催化剂，但将此碳材料用作支撑物。用粉末 X 射线衍射法测出此电极 催化剂的铂的颗粒尺寸约为 2.0nm。

实施例 3（比较实施例）

10 用与实施例 1 相同的方法进行热处理，但碳黑热处理的条件变为 1, 900°C 5 小时。用实施例 1 相同的方法测试得到的碳材料，得到平均 (002) 点阵间距 d_{002} 为 0.341nm，微晶尺寸 L_c 为 3.5nm，比表面为 $210 \text{ m}^2/\text{g}$ 。以与实施例 1 相同的方法制备电极催化剂，但将此碳材料用作支撑物。用粉末 X 射线衍射法测出此电极 催化剂的铂的颗粒尺寸约为 2.1nm。

15

实施例 4（本发明）

用与实施例 1 相同的方法进行热处理，但碳黑热处理的条件变为 1, 100°C 5 小时。用实施例 1 相同的方法测试得到的碳材料，得到平均 (002) 点阵间距 d_{002} 为 0.361nm，微晶尺寸 L_c 为 0.8nm，比表面为 $720 \text{ m}^2/\text{g}$ 。以与实施例 1 相同的方法制备电极催化剂，但将此碳材料用作支撑物。用粉末 X 射线衍射法测出此电极 催化剂的铂的颗粒尺寸约为 1.9nm。

20

实施例 5（比较实施例）

用与实施例 1 相同的方法制备电极催化剂，但用实施例 1 所用的碳黑作为支 25 撑物，即不经热处理。用粉末 X 射线衍射法测出此电极催化剂的铂的颗粒尺寸 约为 2.0nm。

20

实施例 6（比较实施例）

在 2000°C 氩气气氛的高频感应炉中热处理碳黑（比表面： $250 \text{ m}^2/\text{g}$ ， d_{002} ： 30 0.357nm， L_c ： 1.5nm）5 小时。用与实施例 1 相同的方法测试得到的碳材料，平 均 (002) 点阵间距 d_{002} 为 0.344nm，微晶尺寸 L_c 为 6.0nm，比表面为 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 。 用与实施例 1 相同的方法制备电极催化剂，但用此碳材料作为支撑物。用粉末 X

01-06-15

射线衍射法测出此电极催化剂的铂的颗粒尺寸约为 2.2nm。

实施例 7（比较实施例）

在 800℃热处理碳黑（比表面： $750\text{m}^2/\text{g}$, d_{002} : 0.371nm, L_c : 0.5nm）。用与实施例 1 相同的方法测试得到的碳材料，平均（002）点阵间距 d_{002} 为 0.369nm，微晶尺寸 L_c 为 0.45nm，比表面为 $740 \text{ m}^2/\text{g}$ 。用与实施例 1 相同的方法制备电极催化剂，但用此碳材料作为支撑物。用粉末 X 射线衍射法测定出电极催化剂的铂的颗粒尺寸约为 2.0nm。

10 实施例 8（比较实施例）

在 2300℃热处理碳黑（比表面： $750\text{m}^2/\text{g}$, d_{002} : 0.371nm, L_c : 0.5nm）。用与实施例 1 相同的方法测试得到的碳材料，平均（002）点阵间距 d_{002} 为 0.339nm，微晶尺寸 L_c 为 1.5nm，比表面为 $210 \text{ m}^2/\text{g}$ 。用与实施例 1 相同的方法制备电极催化剂，但用此碳材料作为支撑物。用粉末 X 射线衍射法测定出电极催化剂的铂的颗粒尺寸约为 2.3nm。

实施例 9（比较实施例）

在 1500℃氩气气氛的高频感应炉中热处理碳黑（比表面： $250\text{m}^2/\text{g}$, d_{002} : 0.357nm, L_c : 1.5nm）。用与实施例 1 相同的方法测试得到的碳材料，平均（002）点阵间距 d_{002} 为 0.345nm，微晶尺寸 L_c 为 3.5nm，比表面为 $110 \text{ m}^2/\text{g}$ 。用与实施例 1 相同的方法制备电极催化剂，但用此碳材料作为支撑物。用粉末 X 射线衍射法测定出电极催化剂的铂的颗粒尺寸约为 2.8nm。

实施例 10（本发明）

将实施例 1 热处理后的碳黑分散在去离子水中，加入二氢六氯铂水溶液和 35% 甲醛水溶液，将混合物冷却至 -10°C ，并搅拌。在该溶液中逐滴加入 40 质量% 氢氧化钠水溶液，回流此混合物 1 小时，然后过滤、清洗，得到沉积在上述碳材料上的含铂催化剂。然后将此催化剂分散在去离子水中，搅拌，用稀 NH_4OH 将 pH 调节到 8。加入氮化铬，继续搅拌此混合物 2 小时，然后过滤、 140°C 减压下干燥。然后在 700°C 、含 3% 氢气的氩气气氛中进行热处理 3 小时，制得占电极催化剂总量 45% 沉积的含铂/铬（铂：铬=7: 3（原子比例））的电极催化剂。用粉末 X 射线衍射法测出此电极催化剂的铂/铬合金的颗粒尺寸约为 3.5nm。

01·06·15

电池性能测试

将实施例 1—10 制备的电极催化剂混合并分散在一乙醇溶液中，此乙醇溶液含有 6% 由以四氟乙烯为基础的聚合单元和以 $\text{CF}_2=\text{CF}_2-\text{(OCF}_2\text{CFX})_m-\text{O}_p-$ $(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3\text{H}$ 为基础的聚合单元形成的共聚物（离子交换容量：1.1meq/g 干树脂），然后加入去离子水，搅拌，得到用于形成催化剂层的涂覆液。然后将此涂覆液涂敷在碳布上并干燥，制出金属催化剂含量为 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的气体扩散电极。这里将各种催化剂的量调节到占离子交换树脂和催化剂总量的 70 质量%。

将厚度为 $50\mu\text{m}$ 、由带磺酸基团的全氟化碳聚合物制成的离子交换膜（商品名：Flemion，由 Asahi Glass Company,Limited 制造）作为聚合物电解质膜夹在两片上述气体扩散电极的中间，然后进行热压得到膜/电极件。

将得到的膜/电极件装配的一测量电池，在操作压力 0.15MPa （绝对压力）的氢气（利用率：70%）/空气（利用率：40%）系统中和在 80°C 电池温度条件下，进行聚合物电解质燃料电池的初始性能测试。表 1 列出了在 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ 电流密度时的电池电压。

另外，在操作压力 0.15MPa 的氢气（利用率：70%）/空气（利用率：40%）系统中和在 80°C 电池温度条件下，以 $0.3\text{A}/\text{cm}^3$ 电流密度连续运行 500 小时或 2000 小时后，测量电池的电压，还对电池长期输出性能的稳定性进行了测试。表 1 列出了结果。为了将本发明的电池与比较实施例的电池的输出性能进行比较，图 1 显示了实施例 2 和 6 的初始电流密度/电压性能。

20 表 1

| | 比表面 (m^2/g) | d_{002} (nm) | L_c (nm) | 电池电压 (V) | | |
|--------|----------------------------------|-------------------|---------------|----------|---------|-----------|
| | | | | 初始 | 500 小时后 | 2,000 小时后 |
| 实施例 1 | 700 | 0.356 | 1.0 | 0.79 | 0.79 | 0.78 |
| 实施例 2 | 400 | 0.351 | 1.3 | 0.80 | 0.80 | 0.79 |
| 实施例 3 | 210 | 0.341 | 3.5 | 0.73 | 0.70 | 0.65 |
| 实施例 4 | 720 | 0.361 | 0.8 | 0.78 | 0.77 | 0.76 |
| 实施例 5 | 750 | 0.371 | 0.5 | 0.74 | 0.72 | 0.68 |
| 实施例 6 | 100 | 0.344 | 6.0 | 0.70 | 0.66 | 0.61 |
| 实施例 7 | 740 | 0.369 | 0.45 | 0.71 | 0.66 | 0.59 |
| 实施例 8 | 210 | 0.339 | 1.5 | 0.71 | 0.65 | 0.58 |
| 实施例 9 | 110 | 0.345 | 3.5 | 0.70 | 0.64 | 0.58 |
| 实施例 10 | 700 | 0.356 | 1.0 | 0.81 | 0.81 | 0.80 |

01-06-15

实施例 11（本发明）

通过 1, 200℃在氩气气氛中进行热处理 3 小时, 将比表面为 $800\text{m}^2/\text{g}$ 的碳黑石墨化。用氮气吸收法(BET 法)测出此碳黑的比表面为 $650\text{ m}^2/\text{g}$, d_{002} 为 0.355nm 。将此碳黑分散在去离子水中, 加入 27g 二氢六氯铂水溶液和 50g 35% 甲醛水溶液,

5 将混合物冷却至 -10°C , 并搅拌。然后, 在该溶液中逐滴加入 20g 40 质量% 氢氧化钠水溶液, 回流此混合物 1 小时, 然后过滤、清洗, 得到铂沉积在碳支撑物上的支撑有铂的催化剂, 铂的量占支撑催化剂总量的 52.5% (下文中铂对于支撑的催化剂的总质量的比例称为支撑率)。对所得到的支撑铂的催化剂, 进行粉末 X 射线衍射, 测出铂颗粒的尺寸约为 1.8nm 。

10 将 3.5g 上述支撑铂的催化剂和 1.5g 共聚物 (离子交换容量为 1.1meg/g 干树脂) 混合在乙醇/水混合溶剂中, 此共聚物是由以 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 为基础的聚合单元和以 $\text{CF}_2=\text{CF}_2-\text{(OCF}_2\text{CFX)}_m-\text{O}_p-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3\text{H}$ 为基础的聚合单元形成的, 将此混合物用作形成催化剂层的涂覆液。用与实施例 1 相同的方法 (但用此涂覆液) 获得气体扩散电极。用与实施例 1 所用的相同电解质膜, 上述气体扩散电极 15 作为阴极, 一种气体扩散电极 (商品名: ELAT, 由 E-TEK Co. 制造) 作为阳极, 将电解质膜夹在此阴极和阳极之间, 然后热压制出膜/电极件。

将得到的膜/电极件装配为一测量电池, 在操作压力 0.15MPa (绝对压力) 和 80°C 电池温度条件下, 用氢气作为燃料气体、空气作为氧化剂气体, 测定在 1 A/cm^2 稳定的电流密度使用时的初始电压。表 2 列出了 (碳) 支撑物的比表面、铂的支撑率、催化剂含量 (催化剂对于催化剂和电极树脂总量的质量比例) 和上述测定的结果。

另外, 用扫描电子显微镜(SEM) 观察上述膜/电极件的截面, 发现电极与膜牢固地结合, 且电极的厚度为 $10\mu\text{m}$ 。另外, 用能量色散型荧光 X 射线分析仪(EDX) 进行元素的分析, 由此证实电极上支撑催化剂的铂支撑率为 60%。此外, 由上述 25 铂分析和 EDX 法作的硫分析结果, 证实支撑催化剂的含量占电极树脂和支撑催化剂总量的 70 质量%。

实施例 12（本发明）

用实施例 11 相同的方法制备支撑铂的催化剂, 但用作碳支撑物的碳黑, 其 30 比表面为 $400\text{m}^2/\text{g}$, d_{002} 为 0.358nm , L_c 为 1.5nm , 且铂的支撑率变为 55%。用与实施例 11 相同的方法制备电极, 不同的是使用此支撑铂的催化剂和与实施例 11 所用相同的磷酸类型全氟化碳聚合物, 且混合比例变为上述催化剂与上述聚合物

01-06-15:

的质量比例为 60: 40。用与实施例 11 相同的方法制备膜/电极件，并用与实施例 11 相同的方法进行测试。表 2 列出了结果。

实施例 13（本发明）

5 用实施例 11 相同的方法制备支撑铂的催化剂，但铂的支撑率变为 75%。用与实施例 11 相同的方法制备电极，不同的是使用此支撑铂的催化剂和与实施例 11 所用相同的磷酸类型全氟化碳聚合物，且混合比例变为上述催化剂与上述聚合物的质量比例为 75: 25。用与实施例 11 相同的方法制备膜/电极件，并用与实施例 11 相同的方法进行测试。表 2 列出了结果。

10

实施例 14（本发明）

用实施例 11 相同的方法制备支撑铂的催化剂，不同的是使用与实施例 11 相同的支撑铂的催化剂和磷酸类型全氟化碳聚合物外，混合比例变为上述催化剂与上述聚合物的质量比例为 75: 25。用与实施例 11 相同的方法制备膜/电极件，并
15 用与实施例 11 相同的方法进行测试。表 2 列出了结果。

实施例 15（比较实施例）

用实施例 11 相同的方法制备支撑铂的催化剂，不同的是使用与实施例 11 相
20 同的支撑铂的催化剂和磷酸类型全氟化碳聚合物外，混合比例变为上述催化剂与上述聚合物的质量比例为 35: 65。用与实施例 11 相同的方法制备膜/电极件，并用与实施例 11 相同的方法进行测试。表 2 列出了结果。

25 实施例 16（比较实施例）

用实施例 11 相同的方法制备支撑铂的催化剂，不同的是使用与实施例 11 相同的支撑铂的催化剂和磷酸类型全氟化碳聚合物，混合比例变为上述催化剂与上述聚合物的质量比例为 85: 15。用与实施例 11 相同的方法制备膜/电极件，并用与实施例 11 相同的方法进行测试。表 2 列出了结果。

30

实施例 17（比较实施例）

除铂的支撑率变为 30% 外，用与实施例 11 相同的方法得到支撑铂的催化剂。

01·06·15

对此支撑铂的催化剂作粉末 X 射线衍射，得出铂的颗粒尺寸约为 2.1nm。用与实施例 11 相同的方法制备电极，但使用此支撑的催化剂，且用与实施例 11 相同的方法制备膜/电极件，并以与实施例 11 相同的方法进行测试。表 2 列出了结果。

另外，用 SEM 观察上述膜/电极件的截面，发现电极的厚度为 25 μm 。另外，
5 用 EDX 进行元素分析，由此证实电极上支撑催化剂的铂支撑率为 30%。此外，
由上述铂分析和 EDX 法作的硫分析结果，证实支撑催化剂的含量占电极树脂和
支撑催化剂总量的 70 质量%。

实施例 18（比较实施例）

10 用实施例 1 相同的方法制备支撑铂的催化剂，但用作碳支撑物的碳黑，其比
表面为 250 m^2/g ， d_{002} 为 0.357nm。对此支撑铂的催化剂作粉末 X 射线衍射，得出
铂的颗粒尺寸约为 5.5nm。用与实施例 11 相同的方法制备电极，但使用此支撑铂
的催化剂用与实施例 11 相同的方法制备膜/电极件，并用与实施例 11 相同的方法
进行测试。表 2 列出了结果。

15

实施例 19（比较实施例）

用实施例 11 相同的方法制备支撑铂的催化剂，但采用颗粒尺寸为 4nm 的细
小铂颗粒（N-E Chemcat Co.制造）替代支撑铂的催化剂，用与实施例 11 相同的
方法制备膜/电极件，并用与实施例 11 相同的方法进行测试。表 2 列出了结果。

20

实施例 20（比较实施例）

用实施例 11 相同的方法制备支撑铂的催化剂，但铂的支撑率变为 50%，然
后用与实施例 13 相同的方法制备电极，并用与实施例 11 相同的方法制备膜/电极
件，用与实施例 11 相同的方法进行测试。表 2 列出了结果。

25

实施例 21（比较实施例）

用实施例 15 相同的方法制备电极，但铂的支撑率变为 82%，然后用与实施
例 13 相同的方法制备膜/电极件，用与实施例 11 相同的方法进行测试。表 2 列出
了结果。

表 2

| | 碳支撑物 | | 铂支撑率 (%) | 催化剂含量 (%) | 电池电压 (V) | | |
|--------|-------------------------------|----------------------|----------|-----------|----------|---------|-----------|
| | 比表面 (m^2/g) | $d_{002}(\text{nm})$ | | | 初始 | 200 小时后 | 1,000 小时后 |
| 实施例 11 | 650 | 0.355 | 52.5 | 70 | 0.70 | 0.67 | 0.65 |
| 实施例 12 | 400 | 0.358 | 55 | 60 | 0.68 | 0.67 | 0.67 |
| 实施例 13 | 650 | 0.355 | 75 | 75 | 0.70 | 0.70 | 0.69 |
| 实施例 14 | 650 | 0.355 | 60 | 75 | 0.68 | 0.67 | 0.67 |
| 实施例 15 | 650 | 0.355 | 60 | 35 | 0.52 | 0.48 | 0.45 |
| 实施例 16 | 650 | 0.355 | 60 | 85 | 0.55 | 0.53 | 0.51 |
| 实施例 17 | 650 | 0.355 | 30 | 70 | 0.55 | 0.47 | 0.42 |
| 实施例 18 | 250 | 0.357 | 60 | 70 | 0.51 | 0.46 | 0.42 |
| 实施例 19 | - | - | 100 | 70 | 0.53 | 0.48 | 0.42 |
| 实施例 20 | 400 | 0.358 | 50 | 60 | 0.60 | 0.58 | 0.54 |
| 实施例 21 | 800 | 0.370 | 82 | 75 | 0.62 | 0.58 | 0.55 |

01·06·15

按照本发明，使用将含铂或铂合金的电极催化剂支撑在石墨化程度受控的碳支撑物上（由于石墨化碳支撑物具有抗腐蚀性、抗氧化性和斥水性），电极具有良好的氧化还原活性和高斥水性及抗腐蚀性。因此，具有此种电极的本发明的聚合物电解质燃料电池具有良好的电能输出和运行稳定的性能。

5 另外在需要特别高的电能输出用途中，通过调节电极所含支撑催化剂的支撑率以及电极中支撑催化剂和离子交换树脂的混合比例，能得出电能输出高的聚合物电解质燃料电池。

01-06-15

说 明 书 附 图

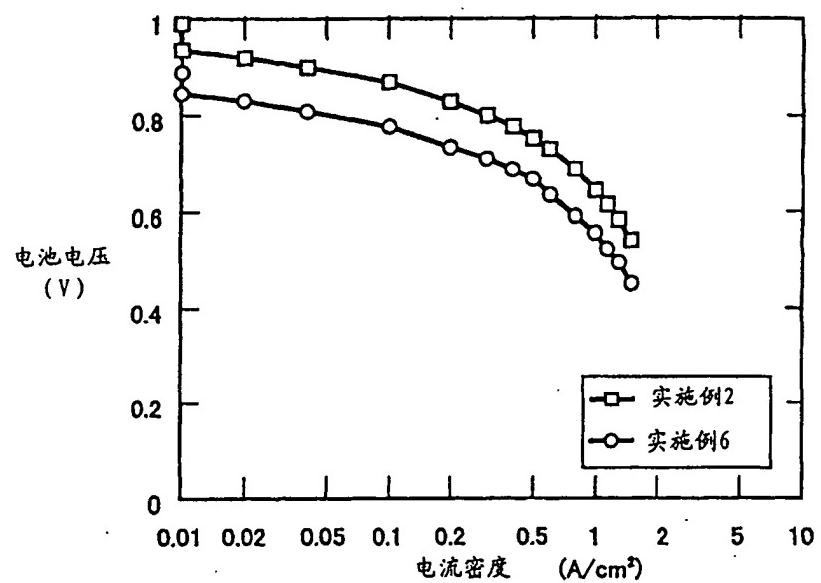


图 1